



Eur päisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 148 656**  
**A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84402342.4

(51) Int. Cl.: **H01 S 3/16, C 30 B 15/00,**  
**C01 G 53/00**

(22) Date de dépôt: 16.11.84

(30) Priorité: 22.11.83 FR 8318575

(71) Demandeur: L'Etat Français, représenté par le Ministre des P.T.T. (Centre National d'Etudes des Télécommunications), 38-40 rue du Général Leclerc, F-92131 Issy-les-Moulineaux (FR)

(43) Date de publication de la demande: 17.07.85  
Bulletin 85/29

(72) Inventeur: Auzel, François, C.N.E.T. 11, Place Levitt, F-78320 Le Mesnil Saint Denis (FR)  
Inventeur: Moncorge, Richard, C.N.E.T. 54, Grande Rue, F-01600 Trevoux (FR)  
Inventeur: Morin, Denise, C.N.E.T. 44, rue de Coulmiers, F-84130 Nogent sur Marne (FR)

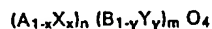
(64) Etats contractants désignés: DE GB NL

(74) Mandataire: Mongrédién, André et al, c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR)

(54) Nouveaux oxydes mixtes pour lasers accordables.

(57) L'invention a pour objet de nouveaux oxydes mixtes pour lasers accordables.

Ces oxydes répondent à la formule:



dans laquelle:

A représente un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe Mg, Mn et Zn;

X représente un ou plusieurs cations bivalents optiquement actifs choisis parmi V, Ni et Co;

B représente un ou plusieurs éléments de même valence choisis dans le groupe comprenant Si, Ge, P, Te, W, Al, In, Ga et Mo;

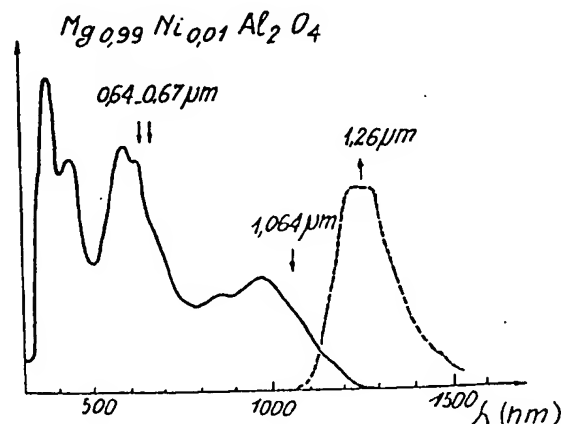
Y représente un ou plusieurs cations trivalents optiquement actifs choisis parmi Cr, V et Ni;

x est tel que  $0 \leq x \leq 0,15$ ;

y est tel que  $0 \leq y \leq 0,15$ ; et

m et n sont des nombres entiers tels que  $2n + 3m = 8$  avec v représentant la valence de B, à condition que  $y = 0$  lorsque B représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Si, Ge, P, Te, W et Mo, et que x et y ne soient pas tous deux égaux à 0.

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut citer  $Mg_{0,99}Ni_{0,01}Al_2O_4$  dont les spectres d'adsorption (en traits pleins) et d'émission (en tirets) sont donnés sur la figure annexée.



EP 0 148 656 A1

NOUVEAUX OXYDES MIXTES POUR LASERS ACCORDABLES

La présente invention a pour objet de nouveaux oxydes mixtes pour lasers accordables.

De façon plus précise, elle concerne des oxydes mixtes présentant un champ cristallin tel que l'émission accordable couvre la gamme de longueurs d'onde allant de 1  $\mu\text{m}$  à 1,8  $\mu\text{m}$ .

Pour obtenir des lasers solides accordables, il est connu d'utiliser des ions de métaux de transition tels que  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  comme ions dopants dans des oxydes tels que  $\text{MgO}$  et  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  et des fluorures tels que  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  et  $\text{KZnF}_3$ . Ainsi, l'article "Tunable alexandrite lasers" par Walling et Col. dans IEEE. J. Quantum Electron Vol. QE-16 n°12 p.1302-1314 (1980) illustre des lasers solides accordables dans la gamme de 0,7 à 0,82  $\mu\text{m}$  obtenus en dopant  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  par  $\text{Cr}^{3+}$ . L'article intitulé "Broadly tunable cw operation of Ni :  $\text{MgF}_2$  and Co :  $\text{MgF}_2$  lasers" de P.F. Moulton et Col. dans Appl. Phys. Lett. vol. 35 (11) p. 838-840 (1979) montre que l'on peut obtenir des lasers accordables dans les gammes 1,61 à 1,74  $\mu\text{m}$  et 1,63 à 2,08  $\mu\text{m}$  en dopant  $\text{MgF}_2$  respectivement par Ni et par Co.

On connaît aussi des lasers accordables dans la gamme de 1,85 à 2,05  $\mu\text{m}$  qui sont constitués par du  $\text{KZnF}_3$  dopé par  $\text{Co}^{2+}$  comme cela est décrit dans "CW IR laser action of optically pumped  $\text{Co}^{2+}$  :  $\text{KZnF}_3$ " par W.Kunzel et Col., Optics Communications, vol.36, n°5, p.383-386 (1981).

Ainsi, aucun des matériaux mentionnés ci-dessus ne permet de couvrir la zone de longueur d'onde allant de 1,1 à 1,6  $\mu\text{m}$  qui est intéressante, par exemple pour l'étude spectroscopique des alliages quaternaires semi-conducteurs du type In Ga As P. On connaît toutefois d'autres matériaux capables de convenir pour

cette application ; ce sont  $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$  et  $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$  qui couvrent respectivement la gamme  $1,05-1,3 \mu\text{m}$  et  $1,3-1,4 \mu\text{m}$  (voir Appl. Phys. Lett. 35, p.838 (1979)).

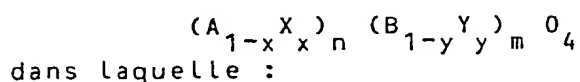
5 Cependant, l'emploi de tels matériaux présente certains inconvénients. En effet, si l'on veut utiliser  $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ , il est difficile de stabiliser le vanadium dans la valence 2, et tout ion résiduel dans un autre état de valence joue le rôle de poison qui réduit le rendement d'émission.

10 Par ailleurs,  $\text{V}^{2+}$  dans  $\text{MgF}_2$  possède un schéma de niveaux énergétiques tels que l'émission laser est réabsorbée à partir du niveau excité émettant l'effet laser. Aussi, les produits contenant du  $\text{V}^{2+}$  dans des matrices fluorées sont difficiles à utiliser.

15 Dans le cas de  $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ , la principale difficulté réside dans la fabrication de ce produit sous la forme de monocristaux, car sa température de fusion est très élevée, environ  $3000^\circ\text{C}$ . Aussi, il est difficile d'obtenir des monocristaux de taille suffisante et de bonne qualité optique par les techniques de tirage classique, par exemple par la méthode de Czolchralski.

20 La présente invention a précisément pour objet des lasers solides accordables utilisant de nouveaux oxydes mixtes pour couvrir la zone de longueurs d'ondes allant de  $1$  à  $1,8 \mu\text{m}$ , ces oxydes présentant par ailleurs l'avantage d'avoir des températures de fusion au plus égales à  $2000^\circ\text{C}$ .

25 Le laser accordable selon l'invention comprend un monocristal d'un oxyde mixte répondant à la formule :

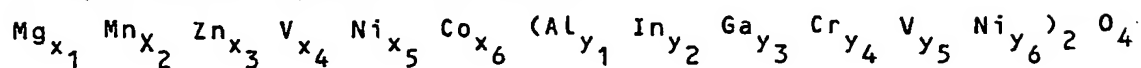


30 - A représente un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe Mg, Mn et Zn ;

35

- X représente un ou plusieurs cations bivalents optiquement actifs choisis parmi V, Ni et Co ;
- B représente un ou plusieurs éléments de même valence choisis dans le groupe comprenant Si, Ge, P, Te, W, Al, In, Ga et Mo ;
- Y représente un ou plusieurs cations trivalents optiquement actifs choisis parmi Cr, V et Ni ;
- x est tel que  $0 \leq x \leq 0,15$  ;
- y est tel que  $0 \leq y \leq 0,15$  ; et
- m et n sont des nombres entiers tels que  $2m + vn = 8$  avec v représentant la valence de B, à condition que  $y = 0$  lorsque B représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Si, Ge, P, Te, W et Mo, et que x et y ne soient pas tous deux égaux à 0.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'élément B représente un ou plusieurs éléments trivalents choisis parmi Al, In et Ga, qui peuvent être substitués en partie par les cations trivalents optiquement actifs Cr, V et Ni. Dans ce cas, l'oxyde mixte répond à la formule :

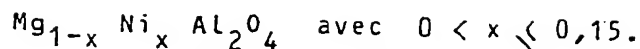


dans laquelle :

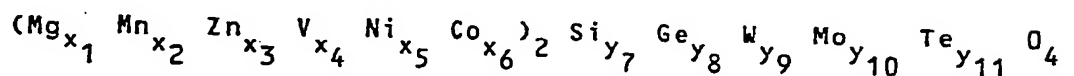
- $x_1, x_2, x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ;
- $y_1, y_2$  et  $y_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq y_1 + y_2 + y_3 \leq 1$  ; et
- $y_4, y_5$  et  $y_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq y_4 + y_5 + y_6 \leq 0,15$ , que  $y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = 1$ , et que  $x_4, x_5, x_6, y_4, y_5$  et  $y_6$  ne soient pas simultanément égaux à 0.

A titre d'exemples de tels oxydes, on peut

citer les oxydes de formule :



Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'élément B de la formule générale représente un ou plusieurs éléments tétravalents choisis parmi Si, Ge, W, Mo et Te et, dans ce cas seul l'élément A de la formule générale est remplacé en partie par un cation bivalent optiquement actif. Dans ce deuxième mode de réalisation de l'invention, l'oxyde mixte répond à la formule :



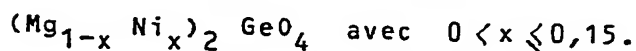
dans laquelle :

-  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 < 1$  ;

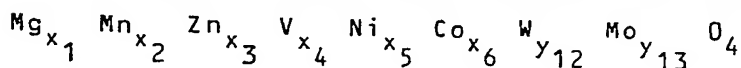
-  $x_4$ ,  $x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 < x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et

-  $y_7$ ,  $y_8$ ,  $y_9$ ,  $y_{10}$  et  $y_{11}$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $y_7 + y_8 + y_9 + y_{10} + y_{11} = 1$ .

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut citer les oxydes de formule :



Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, l'élément B est constitué par un ou plusieurs éléments hexavalents choisis parmi W et Mo. Dans ce cas, l'oxyde mixte répond à la formule :



dans laquelle :

-  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 avec  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 < 1$  ;

-  $x_4$ ,  $x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 < x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que

$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et

A titre d'exemples de tels oxydes, on peut citer les oxydes de formule :

Selon une caractéristique de l'invention,

10 Des renseignements sur la méthode de Tanabe et Sugano peuvent être trouvés en particulier dans : "Solid State Physics, vol.9 F.SEITZ and D.TURNBULL - Ac-Press p.399 (1959).

$$(A_{1-x}X_x)_n (B_{1-y}Y_y)_m O_4$$

- A représente un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe Mg, Mn et Zn ;

- B représente un ou plusieurs éléments de même valence choisis dans le groupe comprenant Si, Ge, P, Te, W, Al, In, Ga et Mo ;

- $x$  est tel que  $0 \leq x \leq 0,15$  ;

30 - m et n sont des nombres entiers tels que  $2n + vm = 8$   
avec v représentant la valence de B,

35 ne représente pas Ni lorsque  $y=0$  et A représente Mg.

Les oxydes mixtes de l'invention peuvent être préparés par des procédés classiques par exemple, en mélangeant intimement les quantités voulues de poudres d'oxydes ou de sels de A, de X, de B et de Y et en calcinant ensuite le mélange obtenu.

On peut aussi obtenir ces oxydes mixtes en coprécipitant des hydroxydes de A, de X, de B et de Y à partir d'une solution de leurs sels dans un solvant et en calcinant ensuite le coprécipité obtenu.

Lorsqu'on fabrique l'oxyde mixte à partir d'un mélange de poudres d'oxydes, on peut effectuer le mélange intime des poudres à l'état solide dans un mortier par broyage durant environ une demi heure, on peut aussi disperser les poudres dans un solvant organique tel que l'éther ou l'acétone, de façon à améliorer l'homogénéité du mélange, et agiter vivement la suspension pendant une demi heure environ. On élimine ensuite le solvant qui n'a aucun rôle chimique par évaporation.

Pour leur utilisation dans des lasers accordables les oxydes mixtes de l'invention sont ensuite transformés en monocristaux par des méthodes classiques, par exemple par fusion de zone, par tirage à partir d'un bain en fusion selon la méthode Czochralski, ou encore par la méthode de Verneuil.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente le diagramme théorique de Tanabe et Sugano pour  $Ni^{2+}$ , et
- les figures 2, 3 et 4 représentent les spectres d'absorption et d'émission d'oxydes mixtes conformes à l'invention.

Exemple 1 : Préparation de  $Mg_{0,99}Ni_{0,01}Al_2O_4$ .

On part de poudres :

- de carbonate de magnésium  $MgCO_3$ , de qualité pour analyses commercialisé par Prolabo,
- 5 - de nitrate de nickel cristallisé  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de qualité pour analyses commercialisé par Prolabo, et
- d'alumine  $Al_2O_3$  calcinée fabriquée par la société Merck.

On pèse des quantités de ces différentes poudres correspondant à la fabrication de l'oxyde mixte de formule :  $Mg_{0,99}Ni_{0,01}Al_2O_4$ , puis on les broie et on les mélange intimement dans un mortier d'alumine. On introduit ensuite le mélange dans un creuset de platine et on le chauffe dans un four à moufle à  $800^\circ C$  pendant une heure pour la décomposition du nitrate,

15 puis on rebroie le mélange de poudres, on le chauffe alors jusqu'à  $1500-1600^\circ C$  et on le maintient pendant 17 heures à cette température dans un four à rhodium.

On forme à partir de l'oxyde mixte ainsi obtenu un monocristal par la Méthode de Verneuil.

20

On détermine les propriétés physiques (température de fusion, structure cristallographique, force du champ cristallin  $Dq/B$  et indice de réfraction) et les propriétés optiques (fluorescence - effet laser) du cristal ainsi obtenu. Les résultats sont donnés dans le tableau joint.

25

Au vu de ces résultats, on constate que la force du champ cristallin  $Dq/B$  est égale à 1,32 et qu'elle est légèrement supérieure à celle que l'on obtient avec  $MgO$  pour lequel  $Dq/B$  est égale à 0,85.

30 Aussi, si l'on se réfère au diagramme théorique de Tanabe et Sugano représenté sur la figure 1 pour  $Ni^{2+}$ , on voit que l'écart énergétique des niveaux  ${}^3T_2$  et  ${}^3A_2$  est légèrement supérieur à celui obtenu avec  $MgO$ . On obtient ainsi un effet laser sur les transitions vi-

35



broniques à une longueur d'onde légèrement inférieure par rapport à celle de  $MgO$ .

Sur la figure 2, on a représenté le spectre d'absorption (en trait plein) et le spectre d'émission (en tirets) de ce composé. On voit que le spectre d'absorption permet une excitation par des lasers commerciaux à krypton ayant une longueur d'onde  $\lambda$  de 640 à 670 nm et des lasers à grenat d'yttrium et d'aluminium de formule  $Y_3Al_5O_{12}$  substitué par du néodyme, soit des lasers YAG : Nd ayant une longueur d'onde de 1,06  $\mu m$ . Le spectre d'émission représenté en tirets montre que l'émission correspond à une gamme d'accord, de 1,1 à 1,5  $\mu m$ .

Exemple 2 : préparation de  $Mg_{1,98}Ni_{0,02}GeO_4$ .

On part de poudres :

- d'oxyde de germanium  $GeO_2$  de qualité électronique fabriqué par la société Preussag,
- de carbonate de magnésium  $MgCO_3$  de qualité pour analyses commercialisé par Prolabo, et
- de nitrate de nickel cristallisé  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de qualité pour analyses commercialisé par Prolabo.

On mélange les quantités voulues de ces différentes poudres pour obtenir  $Mg_{1,98}Ni_{0,02}GeO_4$  et on les broie intimement dans un mortier d'alumine. On introduit ensuite le mélange dans un creuset de platine et on le chauffe dans un four à moufle à 800°C pendant une heure pour décomposer le nitrate de nickel. On broie à nouveau le mélange, puis on le chauffe à 1000°C pendant une heure pour décomposer le carbonate. On rebroie alors et on chauffe le mélange dans un four à rhodium jusqu'à 1300°C, puis on le maintient à cette température pendant 17 heures environ, de sorte que la réaction à l'état solide est complète.

On transforme alors l'oxyde mixte ainsi obtenu en monocristal par la méthode de Czochralski.

35

On mesure ensuite comme précédemment la température de fusion, la structure cristallographique, la force du champ cristallin  $Dq/B$ , l'indice de réfraction et les propriétés optiques (fluorescence et effet laser) de cet oxyde mixte. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau annexé. Au vu de ces résultats, on constate que le champ cristallin  $Dq/B$  est égal à 0,82 et qu'il est légèrement inférieur à celui de  $MgO$  (0,85).

Sur la figure 3, on a représenté le spectre d'absorption (en trait plein) et le spectre d'émission (en tirets) de ce composé. Ainsi, on voit que l'émission peut être obtenue dans la gamme de longueurs d'ondes allant de 1,35 à 1,8  $\mu m$  et que l'excitation de ce matériau peut être effectuée par des lasers connus à krypton dans le domaine des longueurs d'ondes 0,64-0,67  $\mu m$  et 0,75-0,79  $\mu m$ , ou par un laser YAG : Nd à 1,06 ou 1,32  $\mu m$ .

Exemple 3 : préparation de  $Zn_{0,99}Ni_{0,01}WO_4$ .

On part de poudres des composés suivants :

- anhydride tungstique chimiquement pur fabriqué par la société Riedel,
- oxyde de zinc de qualité pour analyses commercialisé par Prolabo, et
- nitrate de nickel cristallisé  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de qualité pour analyses de la société Prolabo.

On pèse les quantités voulues de poudres et on les mélange et on les broie intimement dans un mortier d'alumine. On introduit alors le mélange dans un creuset de platine et on le chauffe dans un four à moufle à 800°C pendant une heure pour décomposer le nitrate de nickel, puis on le rebroie. On chauffe alors le mélange jusqu'à 1300°C et on le maintient à cette température dans un four à rhodium pendant 17 heures. On transforme alors le produit obtenu en monocristal par la méthode de Czochralski.

On détermine alors comme précédemment la température de fusion, la structure cristallographique, l'indice de réfraction et les propriétés optiques (fluorescence et effet laser) de cet oxyde. Les résultats sont donnés dans le tableau annexé.

Au vu de ces résultats, on constate que le champ cristallin de ce composé Dq/B est de 0,7 et qu'il est relativement faible et à peu près équivalent à celui de  $\text{MgF}_2$ . De ce fait, la gamme d'accords est analogue à celle de  $\text{MgF}_2 : \text{Ni}$ , c'est-à-dire de 1,6 à 1,75  $\mu\text{m}$ .

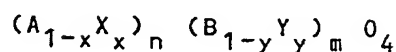
Sur la figure 4, on a représenté le spectre d'absorption de ce composé.

TABLEAU

	EXEMPLE 1 $Mg_{0,99}Ni_{0,01}Al_2O_4$	EXEMPLE 2 $Mg_{1,98}Ni_{0,02}GeO_4$	EXEMPLE 3 $Zn_{0,99}Ni_{0,01}WO_4$
Température de fusion	2000°C	1850°C	1360°C
Structure cristallographique	Spinelle (site octaédrique)	Orthorhombique	Monoclinique
Indice de réfraction	1,72	1,71	$\approx 1,8$
Laser de pompe	Krypton 0,64-0,67 $\mu m$ YAG ( $Nd^{3+}$ ) 1,06 $\mu m$	Krypton 0,64-0,67 $\mu m$ 9,75-0,79 $\mu m$ YAG ( $Nd^{3+}$ ) 1,06 $\mu m$ ; 1,32 $\mu m$	Krypton 0,75-0,79 $\mu m$ YAG ( $Nd^{3+}$ ) 1,32 $\mu m$
Force du champ cristallin $Dq/B$	1,32	0,82	0,67
Domaine d'émission infrarouge $T_2 \rightarrow A_2$	1,1-1,5 $\mu m$	1,35-1,8 $\mu m$	$\approx 1,6-1,75 \mu m$
Durée de vie de fluorescence $\tau_f$	1,35 ms	420 $\mu s$	-
Rendement quantique $\gamma = \tau_f / \tau_0$	$\approx 1$	$\approx 1$	-
Largeur de bande à mi-hauteur $\delta \nu$	1260 $cm^{-1}$	1100 $cm^{-1}$	$\approx 1050 \text{ } cm^{-1}$
Section efficace laser $\sigma_l$	$7,1 \times 10^{-21} \text{ } cm^2$	$2,4 \times 10^{-20} \text{ } cm^2$	-

REVENDEICATIONS

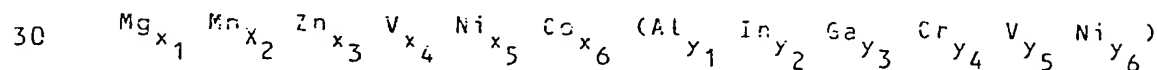
1. Laser accordable, caractérisé en ce qu'il  
 5 comprend un monocristal d'un oxyde mixte répondant à la formule :



dans laquelle :

- 10 - A représente un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe Mg, Mn et Zn ;
- X représente un ou plusieurs cations bivalents optiquement actifs choisis parmi V, Ni et Co ;
- B représente un ou plusieurs éléments de même valence choisis dans le groupe comprenant Si, Ge, P, Te,  
 15 W, Al, In, Ga et Mo ;
- Y représente un ou plusieurs cations trivalents optiquement actifs choisis parmi Cr, V et Ni ;
- x est tel que  $0 \leq x \leq 0,15$  ;
- 20 - y est tel que  $0 \leq y \leq 0,15$  ; et
- m et n sont des nombres entiers tels que  $2n + vm = 8$  avec v représentant la valence de B, à condition que  $y = 0$  lorsque B représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Si, Ge, P, Te, W et Mo, et que x et y ne soient pas tous deux égaux à 0.

2. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :



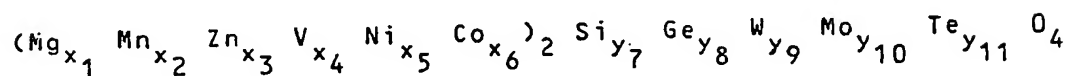
dans laquelle :

- $x_1, x_2, x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- 35 -  $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ;

- $y_1, y_2$  et  $y_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq y_1 + y_2 + y_3 \leq 1$  ; et
- $y_4, y_5$  et  $y_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq y_4 + y_5 + y_6 \leq 0,15$ , que
- 5  $y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = 1$ , et que  $x_4, x_5, x_6, y_4, y_5$  et  $y_6$  ne soient pas simultanément égaux à 0.

3. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :

10

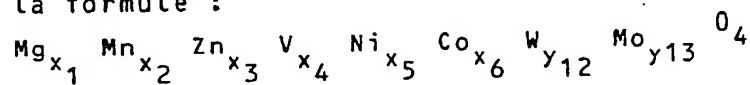


dans laquelle :

- $x_1, x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- 15 -  $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et
- $y_7, y_8, y_9, y_{10}$  et  $y_{11}$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $y_7 + y_8 + y_9 + y_{10} + y_{11} = 1$ .
- 20

4. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :

25



dans laquelle :

- $x_1, x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 avec  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que
- 30  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et
- $y_{12}$  et  $y_{13}$  sont des nombres allant de 0 à 1 avec  $y_{12} + y_{13} = 1$ .

35

5. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :

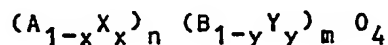
$Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  dans laquelle  $x$  est un nombre tel que  $0 < x \leq 0,15$ .

5 6. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :  $(Mg_{1-x}Ni_x)_2GeO_4$  dans laquelle  $x$  est un nombre tel que  $0 < x \leq 0,15$ .

10 7. Laser accordable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde mixte répond à la formule :  $Zn_{1-x}Ni_xWO_4$  dans laquelle  $x$  est un nombre tel que  $0 < x \leq 0,15$ .

8. Laser accordable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'oxyde mixte présente un champ cristallin mesuré selon la méthode de Tanabe et Sugano tel que  $Dq/B \leq 1,8$ .

15 9. Oxyde mixte, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :

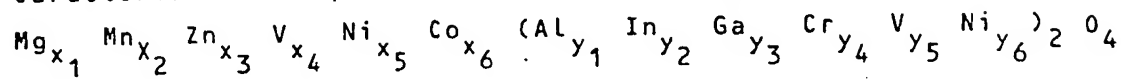


dans laquelle :

- 20 - A représente un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe Mg, Mn et Zn ;
- X représente un ou plusieurs cations bivalents optiquement actifs choisis parmi V, Ni et Co ;
- B représente un ou plusieurs éléments de même valence choisis dans le groupe comprenant Si, Ge, P, Te,
- 25 W, Al, In, Ga et Mo ;
- Y représente un ou plusieurs cations trivalents optiquement actifs choisis parmi Cr, V et Ni ;
- $x$  est tel que  $0 \leq x \leq 0,15$  ;
- 30 -  $y$  est tel que  $0 \leq y \leq 0,15$  ; et
- $m$  et  $n$  sont des nombres entiers tels que  $2n + vm = 8$  avec  $v$  représentant la valence de B,
- à condition que  $y = 0$  lorsque B représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Si, Ge, P, Te, W et Mo,
- 35 que  $x$  et  $y$  ne soient pas tous deux égaux à 0 et que  $x$

ne représente pas Ni lorsque  $y=0$  et A représente Mg.

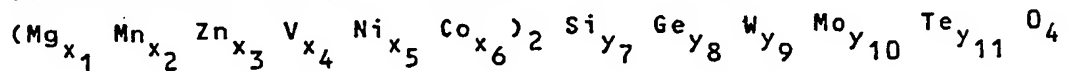
10. Oxyde mixte selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle :

- $x_1, x_2, x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ;
- $y_1, y_2$  et  $y_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq y_1 + y_2 + y_3 \leq 1$ , et
- $y_4, y_5$  et  $y_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq y_4 + y_5 + y_6 \leq 0,15$ , que  $y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = 1$ , et que  $x_4, x_5, x_6, y_4, y_5$  et  $y_6$  ne soient pas simultanément égaux à 0 et que  $x_5=0$  lorsque  $y_2, y_3, y_4, y_5$  et  $y_6$  sont tous égaux à 0.

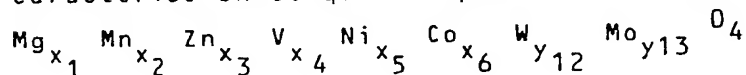
11. Oxyde mixte selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle :

- $x_1, x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 \leq 1$  ;
- $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 \leq x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et
- $y_7, y_8, y_9, y_{10}$  et  $y_{11}$  sont des nombres allant de 0 à 1 à condition que  $y_7 + y_8 + y_9 + y_{10} + y_{11} = 1$ .

12. Oxyde mixte selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle :

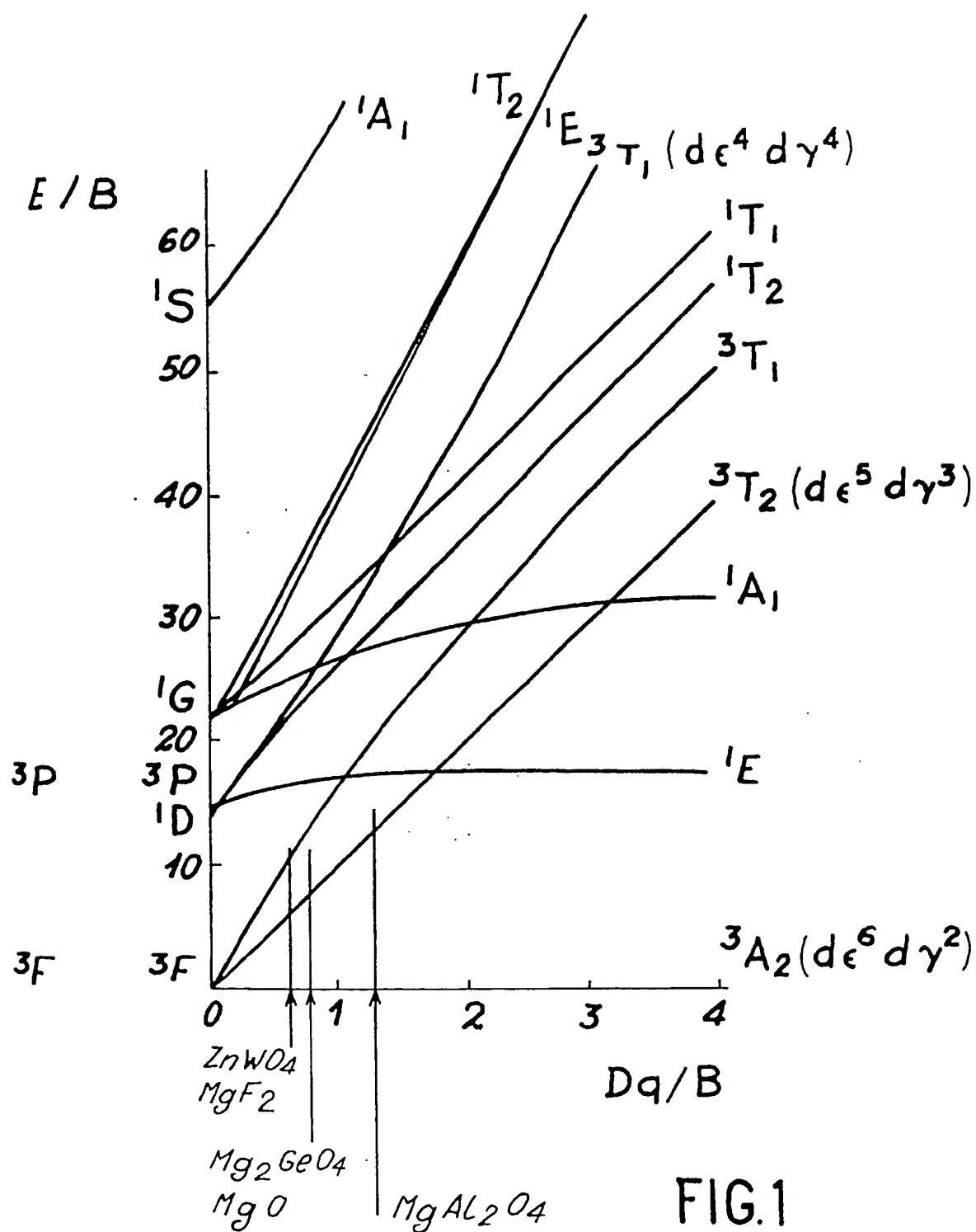


- $x_1, x_2$  et  $x_3$  sont des nombres allant de 0 à 1 avec  $0,85 \leq x_1 + x_2 + x_3 < 1$  ;
- $x_4, x_5$  et  $x_6$  sont des nombres allant de 0 à 0,15 à condition que  $0 < x_4 + x_5 + x_6 \leq 0,15$  et que  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1$  ; et
- $y_{12}$  et  $y_{13}$  sont des nombres allant de 0 à 1 avec  $y_{12} + y_{13} = 1$ .

10 13. Oxyde mixte selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :  $(\text{Mg}_{1-x} \text{Ni}_x)_2 \text{GeO}_4$  dans laquelle  $x$  est un nombre tel que  $0 < x \leq 0,15$ .

15 14. Oxyde mixte selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :  $\text{Zn}_{1-x} \text{Ni}_x \text{WO}_4$  dans laquelle  $x$  est un nombre tel que  $0 < x \leq 0,15$ .

15 15. Oxyde mixte selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce qu'il présente un champ cristallin mesuré selon la méthode de Tanabe et Sugano tel que  $Dq/B \geq 1,8$ .



2,3

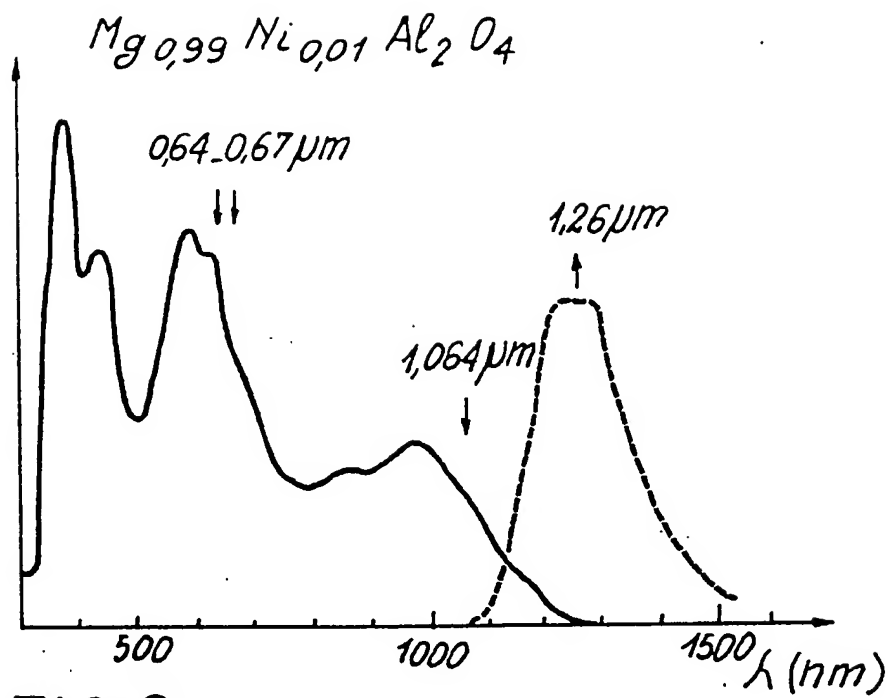


FIG.2

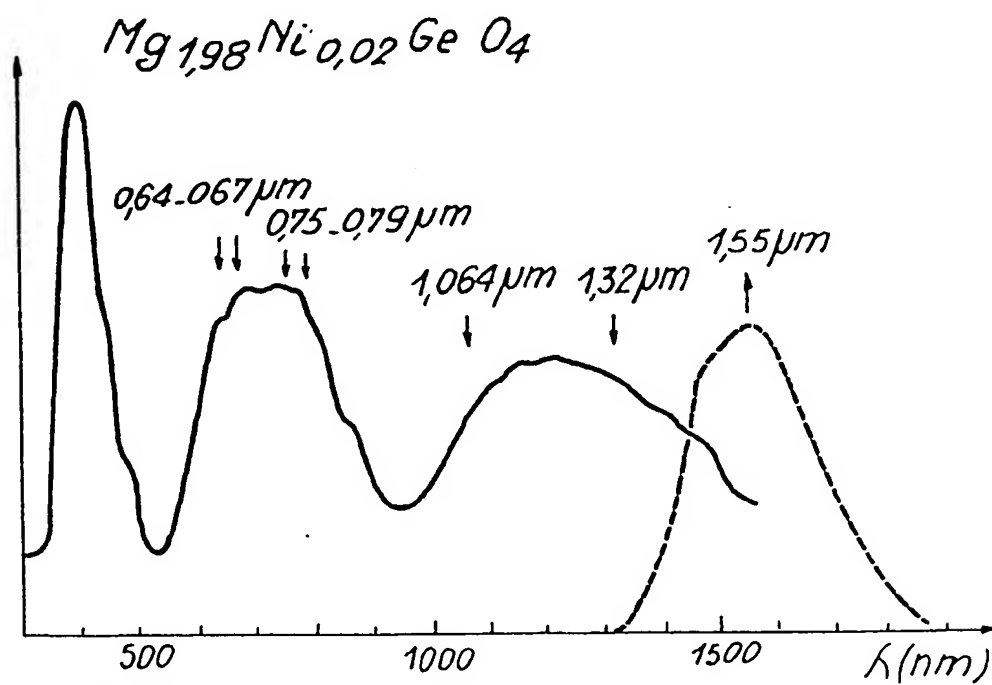
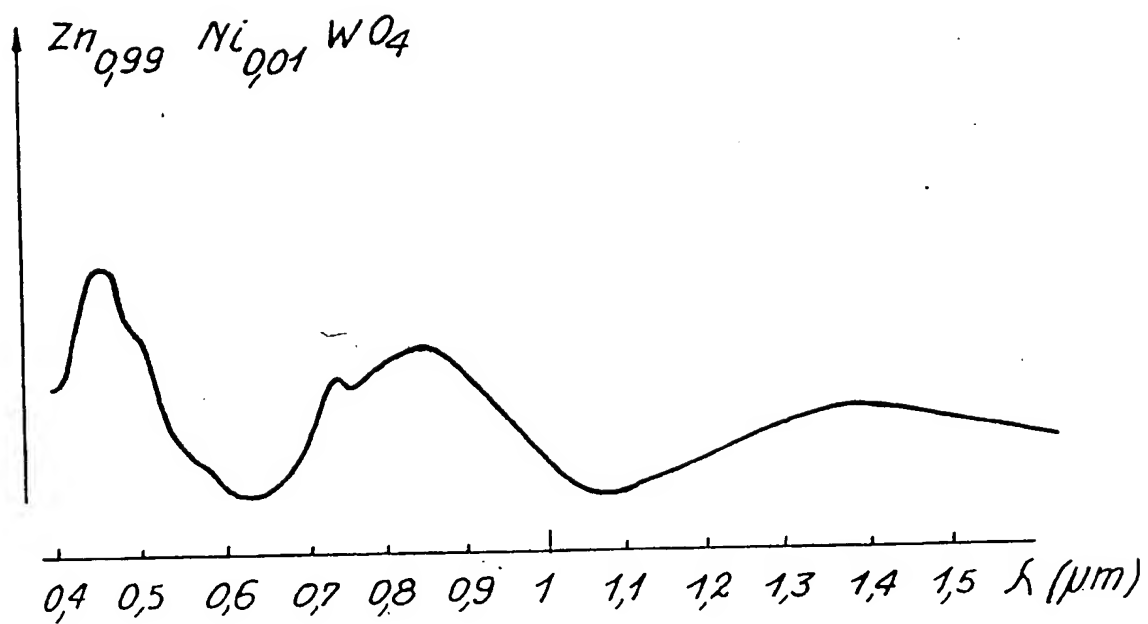


FIG.3

FIG. 4





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0148656

Numéro de la demande

EP 84 40 2342

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	FR-A-1 360 038 (WESTERN ELECTRIC COMPANY) * Page 6, résumé A et page 1, colonne de gauche, lignes 1-17 *	1	H 01 S 3/16 C 30 B 15/00 C 01 G 53/00
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 22, 2 décembre 1974, page 376, no. 142370s, Columbus, Ohio, US; P. PORTA et al.: "Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in nickel aluminum oxide-magnesium aluminium oxide (NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) solid solutions" & J. SOLID STATE CHEM. 1974, 11(2), 135-147 * En entier *	9	
X	--- DE-A-1 544 279 (SIEMENS AG) * Page 12, revendication 1; page 13, revendications 6-8 *	9, 14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	--- FR-A-1 494 447 (PHILIPS) * Page 3, résumé *	9	H 01 S 3/16 C 30 B 15/00 C 01 G 53/00
-----			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-02-1985	Examineur LIEBERECHT-VERBEECK
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	